

**PRODUCTION OF LOW-MOLECULAR ALPHA-OLEFIN POLYMER**

**Publication number:** JP8239418

**Publication date:** 1996-09-17

**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI;  
AOSHIMA NORIYUKI; IWADE SHINJI; OKANO  
TAKESHI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- international: **B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/02;  
C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00; C07B61/00;  
B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00;  
C08F4/00; C08F10/00; C07B61/00; (IPC1-7):  
C07B61/00; C08F4/69; B01J31/14; C07C2/30;  
C07C11/02; C08F10/00**

- European:

**Application number:** JP19950068601 19950302

**Priority number(s):** JP19950068601 19950302

Report a data error here

**Abstract of JP8239418**

**PURPOSE:** To obtain a process whereby a low-molecular  $\alpha$ -olefin polymer mainly comprising units derived from  $\alpha$ -olefins ranging from ethylene to 1-hexene is produced industrially advantageously at a high selectivity in a high yield while improving the properties of a polymer unavoidably produced as a by-product. **CONSTITUTION:** This low-molecular  $\alpha$ -olefin polymer is produced by using a catalyst system at least comprising a chromium compd., at least one compd. selected from among an amine, an amide, and an imide, an alkylaluminum compd., and a halogen compd. and by causing 0.1-15vol.% hydrogen to exist in the gas phase in a reactor.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239418

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/89	M F G		C 0 8 F 4/69	M F G
B 0 1 J 31/14			B 0 1 J 31/14	X
C 0 7 C 2/30			C 0 7 C 2/30	
11/02		9546-4H	11/02	
C 0 8 F 10/00			C 0 8 F 10/00	
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平7-68601	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)3月2日	(72)発明者	荒木 良剛 岡山県倉敷市瀬田三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内
		(72)発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市瀬田三丁目10番地 三菱化学株式会社水島開発研究所内
		(72)発明者	青島 敬之 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 岡田 数彦 最終頁に続く

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法であって、不可避的に副生するポリマーの性状を改良した工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応器の気相中に0.1~15体積%の割合で水素を存在させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応器の気相中に0.1~15体積%の割合で水を存在させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 触媒成分のモル比(a):(b):(c):(d)が1:0.1~10:1~100:0.1~20である請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンの低重合を行う請求項1又は2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 反応温度が100℃以下である請求項1~3の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 遠心分離によって固形物を分離しつつ分離された固形物を回転スクリューで系外に排出する構造の固液分離装置に反応液を供給して反応液中の粉末状副生ポリマーを分離する請求項1~4の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVI族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0004】さらに、特開平7-10780号公報には、少なくともクロム含有化合物およびアルミニウム含有

2

化合物を含有する触媒系を使用し、副生ポリマーの性状を粉末状にするため、反応系に水を添加して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。そして、その実施例においては、クロム含有化合物およびアルミニウム含有化合物と共にピロールを含有する3成分系の触媒が使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系は、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る優れた触媒系であるが、この様な4成分系の触媒については、反応によって副生する生成物の種類や性状は未だに充分知られていない状況にある。

【0006】触媒反応は、当然ながら、使用する触媒の種類により、反応結果が異なり、副生物の種類やその性状も異なるが、本発明者等の知見によれば、上記の4成分系の触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法においては、フィルム状のポリマーが副生することが見出された。斯かる形状のポリマーは、固液分離装置によって除去することが出来るが、除去の容易化を図るためには、付着性の少ない粉末状であることが望ましい。本発明者等は、更に検討を重ねた結果、特開平7-10780号公報に記載されている3成分系の触媒の場合と同様に反応系に一定量の水を添加するならば、偶然にも、付着性のフィルム状のポリマーが副生せずに粉末状のポリマーが副生するとの知見を得た。

【0007】本発明の目的は、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法であって、不可避的に副生するポリマーの性状を改良した工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応器の気相中に0.1~15体積%の割合で水を存在させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

3

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれた1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0010】本発明で使用するクロム化合物は、一般式  $\text{CrX}_n$  で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または

10 相互に異なっているてもよい。クロムの価数は0~6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0011】有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシル基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0012】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ基、カルボキシル塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化合物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$  (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ペンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCOC}_6\text{H}_5)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0013】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0014】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0015】酸素含有化合物としては、エステル、エー

4

テル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0016】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォロストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチルスルフォン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0017】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0018】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 1等が例示される。

【0019】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせ使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触

媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0020】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0021】本発明で使用するアミドとしては、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドが挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとⅠA族、ⅠA族、ⅠⅠB族およびⅠⅡB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド等が挙げられる。

【0022】本発明においては、上記の2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0023】本発明で使用する上記以外のアミド又はイミド化合物としては、下記一般式（1）～（3）で表される化合物などが挙げられる。

【0024】

【化1】



【0025】一般式（1）中、M<sup>1</sup> は、水素原子または周期律表のⅠA、ⅠⅡA、ⅠⅢB族から選ばれる金属元素であり、R<sup>1</sup> は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R<sup>2</sup> は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基C（＝O）R<sup>1</sup>（R<sup>2</sup> はR<sup>1</sup>と同じ定義であり、R<sup>1</sup>と異なってもよい）を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は環を形成してもよい。

【0026】一般式（2）中、M<sup>2</sup>及びM<sup>3</sup>は、水素原子または周期律表のⅠA、ⅠⅡA、ⅠⅢB族から選ばれる金属元素であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

【0027】一般式（3）中、M<sup>4</sup>は、水素原子または周期律表のⅠA、ⅠⅡA、ⅠⅢB族から選ばれる金属元素であり、R<sup>6</sup>は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R<sup>7</sup>は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>基（R<sup>8</sup>はR<sup>6</sup>と同じ定義であり、R<sup>6</sup>と異なってもよい）を表し、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は環を形成してもよい。

【0028】一般式（1）又は一般式（2）で表されるアミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサナミド、スクシナミド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボキソアミド、ジ-2-チノイルアミン、β-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カプロラクタム、および、これらと周期律表のⅠA、ⅠⅡAまたはⅠⅢB族の金属との塩が挙げられ、イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサジニカルボキシイミド、スクシニイミド、フタルイミド、マレイイミド、2, 4, 6-ペリジントリオン、ペルヒドロアゼンシン-2, 10-ジオン、および、これらと周期

7

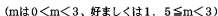
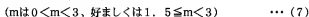
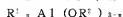
律表のⅠA、ⅡAまたはⅢB族の金属との塩が挙げられる。

【0029】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメタンスルホンアミド、および、これらと周期律表のⅠA、ⅡAまたはⅢB族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合物の塩、一般式(1)で表される化合物が好ましく、特に、\*



【0032】一般式(4)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0033】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(5)で示されるトリアルキル※



【0035】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドライド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0036】本発明において、ハロゲン含有化合物としては、周期律表のⅠⅠA、ⅠⅠB、ⅠⅤA、ⅠⅤB、ⅤA、ⅤB族の群から選ばれた元素を含むハロゲン含有化合物が好適に使用される。そして、ハロゲンとしては、塩素または臭素が好ましい。

【0037】上記のハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スズジウム、塩化リットウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロシクロヘキサン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、三塩化リチウム、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビス

8

\*一般式(1)中の $R^2$ がアシル基C(=O) $R^3$ を表し、 $R^1$ と $R^2$ が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0030】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(4)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。



※アルミニウム化合物、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(8)で示されるアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の $R^1$ 、Xおよび $R^2$ の意義は前記と同じである。



マス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。

【0038】上記のハロゲン含有化合物の中、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、反応溶液に可溶の化合物が好ましい。特に好ましいハロゲン含有化合物の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。なお、ハロゲン含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0039】本発明においては、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。斯かる特定の接触態様により、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0040】上記の特定の接触態様は、具体的には、

(1) 触媒成分(b)~(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2) 触媒成分(a)、(b)及び(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3) 触媒成分(a)及び(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4) 触媒成分(c)及び(d)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、

9

触媒成分 (a) 及び (b) を導入する方法、(5) 触媒成分 (a) 及び (b) を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (c) 及び (d) を導入する方法、(6) 触媒成分 (b) 及び (c) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (a) 及び (d) を導入する方法、(7) 触媒成分 (c) を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (a)、(b) 及び (d) を導入する方法、(8) 触媒成分 (a) を含む溶液中に  $\alpha$ -オレフィン、触媒成分 (b) ~ (d) を導入する方法、(9)  $\alpha$ -オレフィン及び各触媒成分 (a) ~ (d) をそれぞれ同時かつ独立に反応系に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0041】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な  $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、上記の特定の態様は、触媒の調製の際に要求される好ましい態様であり、触媒が調製された後は無関係であり、従って、反応系から回収された触媒は、上記の好ましい態様に反することなくリサイクルすることが出来る。

【0042】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に  $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0043】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メチル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0044】本発明において、原料  $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2~30の置換または非置換の  $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料  $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0045】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1~20の鎖状または脂環式の

10

飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0046】また、反応溶媒として、反応原料の  $\alpha$ -オレフィンそれ自体または主原料以外の  $\alpha$ -オレフィンを使用することも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が4~30の  $\alpha$ -オレフィンが使用されるが、常温で液状の  $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。

【0047】特に、反応溶媒としては、炭素数が4~10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0048】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常  $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは  $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは  $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.05 \text{ mol}$  の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常50mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、0.1mol以上とするのがよい。そして、上限は、通常  $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$  である。また、アミン、アミド又はイミドの各使用量は、クロム化合物1mol当たり、通常0.001mol以上であり、好ましくは0.005~1000mol、更に好ましくは0.01~100molの範囲とされる。また、ハロゲン含有化合物の使用量は、アミン、アミド又はイミドの使用量と同一の範囲とされる。

【0049】本発明においては、クロム化合物 (a)、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれた1種以上の化合物 (b)、アルキルアルミニウム化合物 (c) 及びハロゲン含有化合物 (d) のモル比 (a) : (b) : (c) : (d) は1:0:1~10:1~100:0、1~20が好ましく、1:1~5:5~50:1~10が特に好ましい。斯かる特定条件の結合により、 $\alpha$ -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキセンを90%以上(全生成量に対する割合)の収率で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの純度を99%以上に高めることが出来る。

【0050】反応温度は、通常0~250℃、好ましくは0~150℃、更に好ましくは20~100℃である。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲とされる。

【0051】本発明の最大の特徴は、少なくとも、クロム化合物 (a)、アミン、アミド及びイミドの群から選

11

ばれる1種以上の化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応器の気相中0.1~15体積%の割合で水を存在させる点にある。斯かる特定量の水の使用により、触媒効率を損なうことなく、フィリム状のポリマーの副生を回避することが出来る。すなわち、反応器の気相中の水素濃度が0.1体積%以上の場合、副生するポリマーの性状は、容易に分離し得る粉末状であるが、反応器の気相中の水素濃度が15体積%を超えると触媒効率が低下する。そこで、本発明においては、反応器の気相中の水素濃度を上記の範囲に制限する必要がある。

【0052】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われるが、本発明においては、逆心分離によって固形分を分離しつつ分離された固形分を回転スクリーで系外に排出する構造の固液分離装置を使用するのが好ましい。斯かる構造の固液分離装置を使用することにより、粉末状の副生ポリマーは驚くほど容易に分離される。

【0053】上記の固液分離装置は、それ自体公知である。例えば、巴工業株式会社製の「シャープレス・スーパ・デカンタ」として市販されている。また、石川島播磨工業株式会社からもスクリー型遠心分離機として各種のタイプのものが市販されている。

【0054】上記の固液分離装置は、両端が軸受で支持され、分離液および固形分の排出口を備え且つ円筒形と円錐形を一体とした形状の外胴ボウルと、その内部に同軸に配置され且つ周面にスクリー羽根と本体に複数の液突出口を備えた内胴スクリーと、内胴スクリーの本体の液突出口を通して原液を供給するフィードパイプと、外胴ボウルと内胴スクリーとに同一方向で回転差を与える回転機構(遊星歯車装置)と、分離液および固形分の排出口を備え外胴ボウルを包囲するケーシングとから主として構成される。そして、縦型および横型の2つの種類がある。

【0055】上記の固液分離装置は、高速で外胴ボウル回転させ、それより低い低速で内胴スクリーを回転させることにより、フィードパイプから供給された原液を遠心分離して外胴ボウルの壁面側に固形分を分離しつつ、分離された固形分を内胴スクリーのコンベヤ作用によって系外に排出させる機能を発揮する。本発明において、上記の固液分離装置の運転条件は、特に制限されないが、通常、外胴ボウルは、2000~6000rpmの回転数、内胴スクリーは、外胴ボウルの回転数より、500~1000rpm程度低い回転数で運転される。

【0056】上記の固液分離装置への反応液の供給は、反応を加圧条件下に行った場合は、適当な圧力まで降圧した後、副生ポリマーを溶解させることなく行われる。そして、固液分離装置への供給に先立ち、反応液を攪拌

12

して副生ポリマーを分散させるならば、副生ポリマーの粒径をコントロールすることが出来る。

【0057】 $\alpha$ -オレフィン低重合体は、副生ポリマーを分離した反応液から溶媒を蒸留分離することにより回収され、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、副生するポリマーのプロセス内の付着を防止し、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することが出来る。

そして、公知の重合触媒を使用した重合反応により、本発明の製造方法で得られた1-ヘキセンから有用な樹脂であるL-LDPEを製造することが出来る。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0059】実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した2Lのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空空室置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒成分フィード管を取り付けておいた。n-ヘプタン(730ml)、2-エチルテトラヒドロエタン(39.4mg、0.235mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(0.700mmol)のn-ヘプタン溶液、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(39.4mg、0.235mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に注込み、一方、触媒成分フィード管にクロム(III)管にエチルヘキサノエート(2.5mg、0.047mmol)のn-ヘプタン溶液を注込んだ。n-ヘプタンの全重量は750mlであった。

【0060】まず、オートクレーブの気相中の水素濃度を2.8体積%に調整するため、常圧のオートクレーブの液中に水素をバブリングして水素雰囲気とした。次いで、オートクレーブを80℃に加熱し、エチレンを触媒成分フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が35Kg/cm<sup>2</sup>Gとなる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm<sup>2</sup>Gに、温度を80℃に維持した。

【0061】1.0時間反応後、オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行い、濾過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去して $\alpha$ -オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによる $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0062】実施例2

【実施例1】において、エチレン分圧を35Kg/cm<sup>2</sup>Gに維持し、オートクレーブの気相中の水素濃度が1.0体積%になる様にオートクレーブ内に水素を供給した以外は、実施例1と同様にして $\alpha$ -オレフィン低重合体を



13

製造し、組成分析の結果などを表1に示した。

#### 【0063】比較例1

実施例1において、エチレン分圧を35 Kg/cm<sup>2</sup>に維持し、オートクレープの気相中の水素濃度が23.9体積%になる様にオートクレープ内に水素を供給した以外は、実施例1と同様にして $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造し、組成分析の結果などを表1に示した。

#### 【0064】比較例2

実施例1において、オートクレープの気相中に水素を存在させなかった以外は、実施例1と同様にして $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造し、組成分析の結果などを表1に示した。

#### 【0065】実施例3

2本の触媒成分フィード管と1本のオーバーフロー管が備えられた10L(液量7.5L)のオートクレープを150℃の乾燥器で加熱乾燥した後に熱時に組み立て真空素置換して使用した。1方の触媒成分フィード管から、2,5-ジメチルピロール(1.85mmol/Hr)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(9.0mmol/Hr)のn-ヘプタン溶液、1,2,2-テトラクロロエタン(3.0mmol/Hr)のn-ヘプタン溶液を連続的に供給し、他方の触媒成分フィード管から、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(0.29g/Hr, 0.60mmol/Hr)のn-ヘプタン溶液とエチレンと水素との混合ガス(水素濃度2.0体積%)を連続的に供給した。n-ヘプタンの合計供給量は5.0Lとなる様に調整した。

14

【0066】反応圧力は、混合ガスにより35 Kg/cm<sup>2</sup> Gとし、反応温度は80℃とした。得られた反応液をオートクレープに接続した压力容器にオーバーフローさせて抜き出し、巴工業株式会社製の錠型「シャープレス・スーパ・デカント」に供給して粉末状の副生ポリマーの分離を行った。分離は、外胴ボウルの回転数400rpm、内胴スクリュアの回転数3500rpmの条件で行った。副生ポリマーは、良好な流動状態を呈して効率よく反応液から分離された。ガスクロマトグラフによる $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表2に示した。

#### 【0067】比較例3

実施例3において、オートクレープの気相中に水素を存在させなかった以外は、実施例3と同様にして $\alpha$ -オレフィン低重合体を連続的に製造し、副生ポリマーの分離を行った。組成分析の結果などを表1に示した。「シャープレス・スーパ・デカント」による副生ポリマーの分離は、フィルム状ポリマーの装置内への付着などのため、実施例3ほどに円滑に行えなかった。

【0068】各表中の溶媒種類の「HP」はn-ヘプタン、Cr化合物種類の「2EHA」はクロム(III)2-エチルヘキサノエート、ハロゲン化合物種類のTCEは1,1,2,2-テトラクロロエタンを表し、触媒効率の単位はg- $\alpha$ -オレフィン/1g-クロムである。

#### 【0069】

【表1】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
溶媒種類(量:ml)	HP(750)	HP(750)	HP(750)	HP(750)
Cr化合物種類	Cr(2EHA)	Cr(2EHA)	Cr(2EHA)	Cr(2EHA)
Cr化合物量(ug)	22.5	22.5	22.5	22.5
Cr化合物(μmol)(a)	0.047	0.047	0.047	0.047
2,5-ジメチルピロール(μmol)(b)	0.140	0.140	0.140	0.140
Et <sub>3</sub> Al(μmol)(c)	0.701	0.701	0.701	0.701
ハロゲン化合物種類	TCE	TCE	TCE	TCE
ハロゲン化合物(μmol)(d)	0.240	0.240	0.240	0.240
触媒成分モル比(a:b:c:d)	1:3:15:5	1:3:15:5	1:3:15:5	1:3:15:5
反応温度(℃)	80	80	80	80
水素濃度(体積%)	2.8	11.0	23.9	0
反応時間(hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
<生成物量(g)>	291.8	318.8	245.8	391.8
<組成分布(wt%)>				
C <sub>4</sub>	0.2	0.3	0.6	0.3
C <sub>6</sub> 全体	91.4	91.2	91.4	91.1
C <sub>6</sub> 中の1-hexene含量(wt%)	98.3	98.3	98.2	98.3
C <sub>8</sub>	0.6	0.6	0.8	0.6
C <sub>10-20</sub>	7.7	7.8	8.0	7.9
副生PE	0.06	0.05	0.03	0.03

15	16
副生P E性状	微粉 微粉 微粉 74結状
副生P E平均分子量	82000 49000 41000 331000
<触媒効率>	125277 136220 105518 167422

【0070】

【表2】

	実施例 3	比較例 3
溶媒種類 (量:L/1l)	HP (5)	HP (5)
Cr化合物種類	Cr (2EHA) <sub>2</sub>	Cr (2EHA) <sub>2</sub>
Cr化合物量 (g/1l)	0.29	0.29
Cr化合物 (mmol/1l) (a)	0.60	0.06
2,5-ジテトラフル (mmol/1l) (b)	1.8	1.8
Et <sub>3</sub> Al (mmol/1l) (c)	9.0	9.0
ハロゲン化合物種類	TCE	TCE
ハロゲン化合物 (mmol/1l) (d)	3.0	3.0
触媒成分モル比 (a:b:c:d)	1:3:15:5	1:3:15:5
反応温度 (°C)	80	80
水素濃度 (体積%)	2.0	0
出口基準停留時間 (1l)	0.53	0.52
<生成物量 (g/1l)>	6.2	6.4
<組成分布 (wt%)>		
C <sub>4</sub>	0.1	0.1
C <sub>6</sub> 全体	91.0	90.9
C <sub>6</sub> 中の1-hexene含量 (wt%)	99.5	99.5
C <sub>8</sub>	0.4	0.4
C <sub>12-22</sub>	8.5	8.6
副生P E	0.05	0.04
副生P E性状	微粉	74結状
副生P E平均分子量	85000	301000
<触媒効率>	197957	204942

【0071】

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>8</sup>

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

F I

C 0 7 B 61/00

技術表示箇所

3 0 0

(72)発明者 岩出 慎二

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 岡野 丈志

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内